

◆ 农药分析 ◆

三乙膦酸铝原药全分析

范志先, 李 娇, 丁 宁, 徐传军

(青岛科技大学化工学院, 山东青岛 266042)

摘要: 对三乙膦酸铝原药进行了全分析。试验获得的三乙膦酸铝的紫外光谱图、红外光谱图、核磁共振波谱图、质谱图进一步表征了三乙膦酸铝的化学结构。采用离子色谱法, 测定的国产三乙膦酸铝原药中除主成分和水分外, 大于0.1%的杂质有亚磷酸根离子、硫酸根离子、铵根离子。其含量分别为4.2%~8.3%、2.7%~3.7%和1.2%~1.3%。

关键词: 离子色谱法; 三乙膦酸铝; 农药全分析

中图分类号: TQ 450.7 文献标识码: A doi: 10.3969/j.issn.1671-5284.2010.06.008

Complete Analysis of Fosetyl-aluminum Technical

FAN Zhi-xian, LI Jiao, DING Ning, XU Chuan-jun

(College of Chemical Engineering, Qingdao University of Science and Technology, Shandong Qingdao 266042, China)

Abstract: The complete analysis of fosetyl-aluminium technical was discussed. The UV spectra, IR spectra, NMR spectrum and mass spectrum of fosetyl-aluminium were obtained in the test. These spectrograms further characterized the chemical structure of fosetyl-aluminium. All components of fosetyl-aluminium technical made in China were analyzed quantitatively by ion chromatography. The impurities more than 0.1% were phosphite ion, sulfate ion, ammonium ion besides the main ingredient and moisture, and the contents of these were 4.2%-8.3%, 2.7%-3.7% and 1.2%-1.3%, respectively.

Key words: IC; fosetyl-aluminium; pesticide complete analysis

农药原药中杂质的测定是农药登记管理工作的一项基本要求^[1-2]。三乙膦酸铝原药中所含杂质主要为盐, 常用的气相、液相色谱分析方法无法直接定量测定。关于其全组分分析目前还未见公开报道^[3]。通过三乙膦酸铝原药全分析的深入研究工作, 对于提高三乙膦酸铝原药生产质量具有重要意义。

1 实验部分

1.1 试剂与材料

三乙膦酸铝: 原药 (山东大成农药股份有限公司)、纯品 (99.6%, 采用上述原药纯化自制)、标准品 [99.3%, 拜耳作物科学 (中国) 有限公司提供]; 亚磷酸钠、氯化铵为分析纯; 硫酸钠、无水碳酸钠、碳酸氢钠、硫酸均为优级纯; 甲醇、乙腈、溴化钾为光谱纯; D₂O (氘代度 99.9%, 美国 CIL 公司), 自制新鲜二次蒸馏水。

1.2 仪器与设备

高效液相色谱仪: Waters 600高压泵, Waters 2996型二极管阵列检测器, Empower Pro中文版色谱工作站;

傅里叶变换红外光谱仪: BRUKER TENSOR - 27, OPUS 6.5 中文版工作站; 压片机: FW - 4A 型, 天津光学仪器厂;

核磁共振波谱仪: BRUKER Avance - 500 型;

液质联用仪: 配备高效液相色谱仪: Agilent 1100; 色谱柱: Thermo Betabasic - 18 (100 mm×4.6 mm×3 μm)。质谱仪: Thermofisher LCQ AD 60000; 离子源: 大气压化学电离 (APCI);

气相色谱仪: VARIAN CP - 3800, 氢火焰离子化检测器 (FID), STAR 6.0 色谱工作站;

美国戴安公司 DX - 120 离子色谱仪, 配有 DIONEX IonPac AS 9, CS 12A 离子色谱柱及相应

收稿日期: 2010 - 05 - 12

作者简介: 范志先 (1957—), 男, 吉林省大安市人, 博士, 教授, 主要从事农药分析工作。Tel: 0532 - 84023194; E - mail: fanzx@qust.edu.cn

的保护柱,电导检测器;ASRS-ULTRA自身再生抑制器;N2000中文版色谱工作站。

1.3 试验方法

1.3.1 溶液的配制

标准溶液的配制:称取0.1 g三乙磷酸铝标准品、0.05 g亚磷酸钠、0.025 g硫酸钠(均精确至0.0002 g)放入同一100 mL容量瓶中,加入二级水溶解,超声波振荡30 min后冷却定容,配制成三乙磷酸铝标准品及杂质的混合标准储备液,取10 mL储备液于100 mL容量瓶中,淋洗液定容。阳离子测定时将亚磷酸钠、硫酸钠替换成氯化钠、氯化铵。

样品溶液的配制:分别称取0.1 g(精确至0.0002 g)的三乙磷酸铝原药、纯品放入100 mL容量瓶中,余同标准溶液的配制。

1.3.2 定性分析条件

用2 mg/L三乙磷酸铝标准溶液直接注入到检测器中进行扫描获得紫外光谱图。检测波长范围:195~400 nm;采样速率:1.0 Hz;分辨率:1.2 nm。

红外光谱采用KBr压片。扫描条件:分辨率4 cm⁻¹,扫描速度32次/s,扫描范围4 000~400 cm⁻¹。

核磁共振波谱仪分析条件:

¹H-NMR试验条件:TMS参照,频率为500.13 MHz,谱宽10.0 Hz,296.1数据点,重复周期为2.00 s,累加32次。

¹³C-NMR试验条件:TMS参照,共振频率为125.77 MHz,谱宽37.59 kHz,295.7 k数据点,重复周期为30.00 s,累加1 024次。

液质联用仪分析条件:

色谱柱:Thermo Betabasic-18(100 mm×4.6 mm×3 μm)。分流比(液相分离后):1:3.5;毛细管温度:220℃;喷嘴温度:450℃;壳气(N₂)压力:0.55 MPa;辅助气(N₂)压力:0.069 MPa;质量范围:60~400 u。流动相:乙腈,0.1%三氟乙酸水溶液;流速:0.7 mL/min;定量管:10 μL;柱箱温度:35℃;梯度洗脱条件:见表1。

表1 三乙磷酸铝高效液相色谱梯度洗脱分离条件

时间/min	0.1%三氟乙酸/%	乙腈/%
0.0	5	95
2.0	5	95
10.0	90	10
15.0	5	95
25.0	5	95

采用3次纯化后的三乙磷酸铝纯品与标准品对比的方法。对测定获得的紫外光谱图、红外光谱图、

核磁共振波谱图、质谱图进行解析判断^[4-7]。

1.3.3 定量分析条件

三乙磷酸铝原药中有机物的测定条件:

条件1:色谱柱:AC-10(60 m×0.22 mm×0.25 μm);汽化室、检测器温度:200℃;柱前压:137.9 kPa;柱温:60℃(1 min) $\xrightarrow{10^\circ\text{C}/\text{min}}$ 180℃(37 min);分流比为1:10。

条件2:色谱柱:DB-1(25 m×0.25 mm×0.25 μm);汽化室温度:280℃;检测器温度:300℃;柱前压:137.9 kPa;柱温:100℃(1 min) $\xrightarrow{20^\circ\text{C}/\text{min}}$ 280℃(20 min);分流比为1:5。

依据HG 3296测定三乙磷酸铝原药的干燥减量^[9]。

亚磷酸根、硫酸根离子的测定方法见参考文献[8]。

阳离子分析条件:流速:0.80 mL/min;检测器温度:室温;定量管:25 μL;保留时间:Na⁺:约4.6 min;NH₄⁺:约5.3 min。

三乙磷酸铝原药有效成分含量的测定方法见参考文献[8]。

2 结果与讨论

2.1 三乙磷酸铝结构的表征

2.1.1 紫外吸收光谱图

三乙磷酸铝标准品和纯品水溶液的紫外吸收光谱图在设置的波段范围内没有明显的吸收,表明该化合物分子结构中没有生色团,不存在共轭体系。

2.1.2 红外光谱图

三乙磷酸铝纯品的红外光谱图见图1。2 980~2 850 cm⁻¹的3个吸收带为-CH₃和-CH₂-对称伸缩振动;2 432 cm⁻¹为P-H的吸收峰,1 445 cm⁻¹吸收峰为-CH₂-弯曲振动吸收峰;1 395 cm⁻¹吸收峰为-CH₃弯曲振动吸收峰;1 207 cm⁻¹为P=O的强吸收峰;1 064 cm⁻¹为P-O-C₂H₅的强吸收峰。

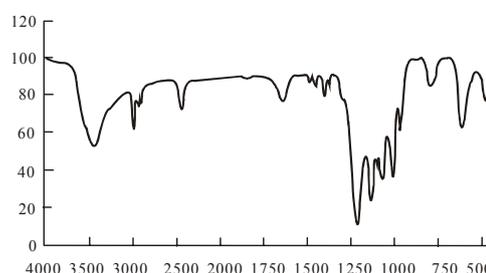


图1 三乙磷酸铝纯品的红外光谱图

2.1.3 核磁共振波谱图

三乙磷酸铝的¹H-NMR和¹³C-NMR谱图分别见图2和图3。 δ_{H} 4.8为溶剂重水中的²H。 δ_{H} 3.9

为-CH₂-上的H, δ_H 1.26 为 CH₃-上的H, δ_H 7.41、δ_H 7.34、δ_H 6.07 为 P-H 上的H。δ_C 61.21、δ_C 61.08、δ_C 60.34 为-CH₂-上的C, δ_C 15.61、δ_C 15.56、δ_C 15.46、δ_C 15.42 为 CH₃-上的C。

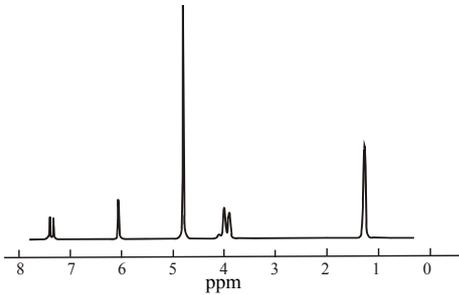


图2 三乙磷酸铝 ¹H - NMR 谱图

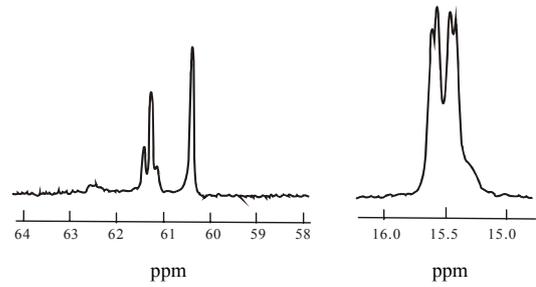


图3 三乙磷酸铝 ¹³C - NMR 谱图

2.1.4 质谱图

三乙磷酸铝的大气压化学电离源的质谱图、裂解机理图和总离子流分别见图4~图6。

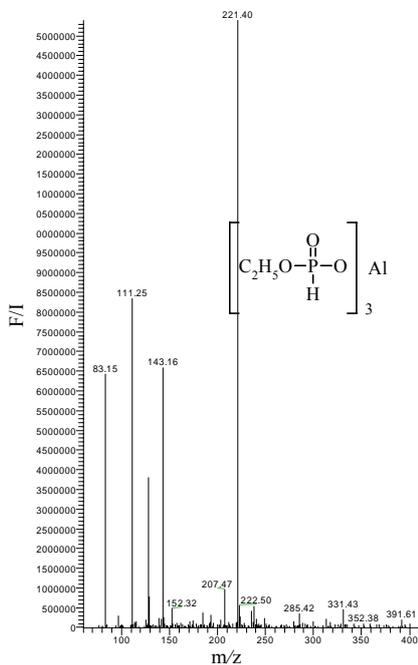


图4 三乙磷酸铝的质谱图 (APCI)

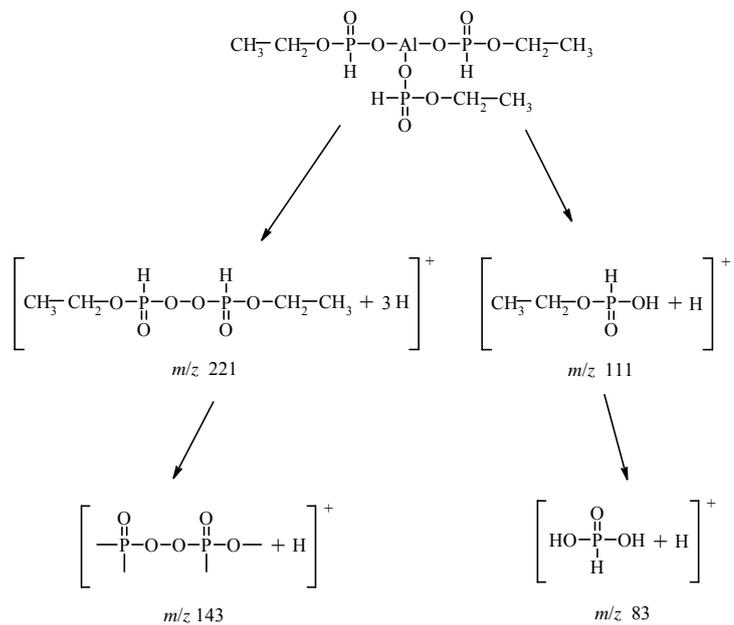


图5 三乙磷酸铝质谱分析的裂解产物和可能途径

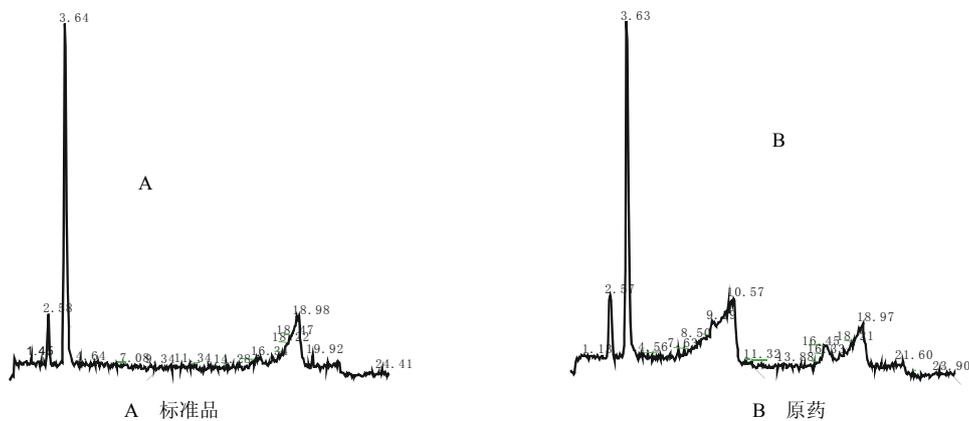


图6 三乙磷酸铝质谱分析 (APCI) 总离子流图

三乙磷酸铝分子结构中含有铝, 因此在有机质谱图中无法给出其分子离子峰。获得的只是单乙基

磷酸的准分子离子峰 m/z 111。由质谱图 (图 5) 的裂解碎片分析可见,三乙磷酸铝分子结构中氧铝键容易断裂,且易生成基峰的双乙基磷酸的准分子离子峰 m/z 221。图 6 标准品与原药的总离子流图中 2.58 min 峰为流动相贡献,该图表明原药中组分保留值与标准品一致,未检测到其它组分的存在。另外用 ET-AAS 获得的原药中铝的含量为 7.48%~7.59%,与理论值比较接近 (7.62%)。

上述的试验结果可以证明目前给出的三乙磷酸铝化学结构式正确。纯化后的国产三乙磷酸铝与标准品在 4 种谱图上没有差异,可以确证为同一物质。

2.2 三乙磷酸铝原药中有机物的测定结果

三乙磷酸铝原药的甲醇溶液与甲醇在两根不同极性的气相色谱柱上所流出的组分基本一致,均为溶剂甲醇中的主成分及杂质的峰,说明三乙磷酸铝原药中存在的有机组分含量极低。

2.3 三乙磷酸铝原药中阴、阳离子测定结果

由图 7 可见,三乙磷酸铝原药中阴离子杂质有 Cl^- 、 HPO_3^{2-} 、 SO_4^{2-} ,其中 Cl^- 主要为水中杂质, HPO_3^{2-} 是三乙磷酸铝原药中的杂质离子,且 $\text{C}_2\text{H}_6\text{PO}_3^-$ 水解后也生成 HPO_3^{2-} , SO_4^{2-} 是在原药合成过程中引进的杂质离子。由图 8~图 9 比较可以看出,国产三乙磷酸铝原药中的阳离子主要为 NH_4^+ ,三乙磷酸铝标准品中的阳离子主要为 Na^+ ,不同的阳离子杂质表明合成方法可能有所不同。

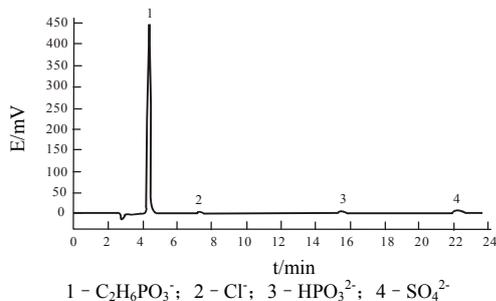


图 7 三乙磷酸铝原药中阴离子色谱分离图

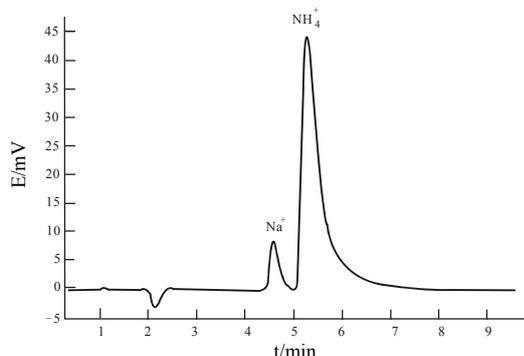


图 8 三乙磷酸铝原药中阳离子色谱分离图

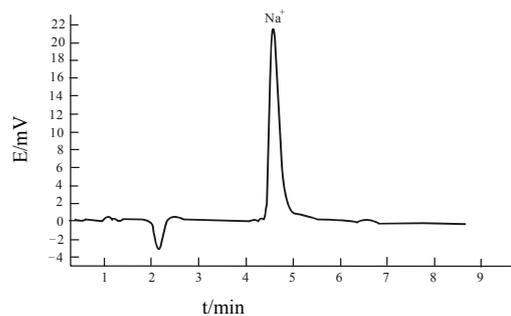


图 9 三乙磷酸铝标准品中阳离子色谱分离图

2.4 三乙磷酸铝原药及杂质的测定结果统计

综合各种测定方法对三乙磷酸铝原药中有效成分和杂质的测定结果,计算得原药中各组分的含量见表 2。

表 2 三乙磷酸铝原药定量全分析结果统计

项目	含量/%
三乙磷酸铝	89.3~91.9
干燥减量	1.2~1.8
亚磷酸根离子	4.2~8.3
硫酸根离子	2.7~3.7
铵根离子	1.2~1.3
合计	98.6~107.0

3 结论

试验获得的紫外光谱图、红外光谱图、核磁共振波谱图、质谱图表征了三乙磷酸铝的化学结构。三乙磷酸铝紫外光谱图表明其分子结构中无生色团,红外光谱图证明了乙基磷酸结构的存在。核磁共振波谱图、质谱图表征了乙基磷酸相应的吸收及其离子碎片。来源于国产原药的纯品与标准品 4 种谱图没有明显差异。

国产三乙磷酸铝原药中除主成分和水分外,大于 0.1% 的杂质采用离子色谱法测定,组分保留时间证实有亚磷酸根离子、硫酸根离子,铵根离子存在,亚磷酸根离子含量为 4.2%~8.3%,硫酸根离子含量为 2.7%~3.7%,铵根离子含量为 1.2%~1.3%。原药中所含杂质与合成方法有关。

参考文献

- [1] 李国平. 农药登记资料产品化学部分中的一些问题 [J]. 农药科学与管理, 2004, 23 (4): 35 - 36.
- [2] 胥维昌, 徐亚男, 苏金燕, 等. 农药原药全分析 [J]. 农药, 2003, 42 (10): 12 - 14.

(下转第 34 页)

异丙醇-石油醚、四氢呋喃-石油醚等不同配比浓度,发现Nucleosil Chiral-3色谱柱、Sumipax OA-2000色谱柱对氰氟草酯R-/S-对映体不能很好分离,CHIRALPAK AD-H色谱柱能将氰氟草酯R-/S-对映体及杂质得到分离。当流动相选用V(异丙醇):V(正己烷)=4:96时,CHIRALPAK AD-H色谱柱能将氰氟草酯R-/S-对映体及杂质得到很好的分离,峰形对称。氰氟草酯在异丙醇和正己烷中有较大的溶解度,选择流动相作为溶剂溶解样品。

2.2 分析方法的线性相关性试验

准确称取氰氟草酯标样500 mg,称准至0.2 mg,于250 mL容量瓶中,用流动相超声溶解、定容。分别移取20 mL、30 mL、40 mL、50 mL、60 mL此标样溶液于5个100 mL容量瓶中。配成相应浓度的试样,在上述色谱操作条件下进行分析,得到1组数据,反映出浓度与峰面积的对对应关系,详见图4。

以氰氟草酯峰面积为纵坐标,氰氟草酯浓度为横坐标,绘制标准曲线。氰氟草酯回归曲线方程 $Y = 18427.63 X + 55.60$;相关系数为0.9999。

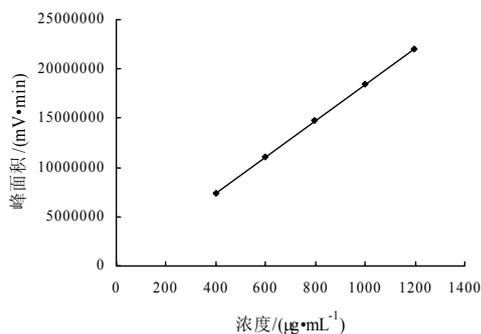


图4 氰氟草酯线性关系图

2.3 分析方法的精密度试验

从同一氰氟草酯原药产品中准确称取6个试

样,在上述色谱操作条件下进行分析,测得氰氟草酯的标准偏差为0.28,变异系数为0.29%,详见表1。

2.4 方法的准确度

在已知质量分数的氰氟草酯样品中,添加一定量的标样,在上述色谱操作条件下进行分析,测得氰氟草酯的平均回收率为99.91%,详见表2。

表1 分析方法的精密度试验结果

编号	质量分数/%	平均值/%	标准偏差	变异系数/%
1 [#]	96.82			
2 [#]	96.45			
3 [#]	97.21	96.94	0.28	0.29
4 [#]	96.93			
5 [#]	97.14			
6 [#]	97.08			

表2 分析方法的准确度试验结果

编号	理论值/mg	实测值/mg	回收率/%	平均回收率/%
1 [#]	80.19	80.39	100.25	
2 [#]	80.11	79.22	98.89	
3 [#]	81.38	80.76	99.24	99.91
4 [#]	79.71	80.83	101.41	
5 [#]	79.54	78.50	98.69	

3 结论

试验结果表明,本方法的准确度和精密度较高,线性关系良好,具有简便、快速、准确及分离效果好的优点,是一种可行的分析方法。

参考文献

- [1] 刘长令. 世界农药大全(除草剂卷)[M]. 北京: 化学工业出版社, 2002: 219-220.
- [2] 赵莉, Jiliss, 朱国念. 10%氰氟草酯乳油的高效液相色谱分析[J]. 农药, 2001, 40(3): 14.

(上接第31页)

- [3] 丁宁. 三乙磷酸铝的离子色谱分析及原药全分析[D]. 青岛: 青岛科技大学化工学院, 2008.
- [4] 杨舰. 高效液相色谱/质谱联用仪在农药全分析中的应用[J]. 环境化学, 2001, 20(4): 407-408.
- [5] Félix Hernández, Juan V Sancho, Óscar J Pozo. Direct Determination of Alkyl Phosphates in Human Urine by Liquid Chromatography/electrospray Tandem Mass Spectrometry[J]. Rapid Commun. Mass Spectrom, 2002, 16: 1766-1773.
- [6] Robin M Black, Robert W Read. Analysis of Degradation Products of Organ Phosphorus Chemical Warfare Agents and Related Compounds

by Liquid Chromatography-mass Spectrometry Using Electro Spray and Atmospheric Pressure Chemical Ionization[J]. Journal of Chromatography A, 1998, 794: 233-234.

- [7] C Lamouroux, H Virelizier, C Moulin, et al. Direct Determination of Dibutyl and Monobutyl Phosphate in a Tributyl Phosphate/nitric Aqueous-phase System by Electrospray Mass Spectroscopy[J]. Analytical Chemistry, 2000, 72: 1186-1191.
- [8] 丁宁, 范志先, 葛海英, 等. 三乙磷酸铝的纯化与离子色谱分析[J]. 青岛科技大学学报(自然科学版), 2008, 29(3): 200-203.
- [9] HG 3296-2001, 三乙磷酸铝原药[S].